

УДК 621.794

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ПЛОТНЫХ АНОДНЫХ ОКСИДОВ ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.А. ЛАРЧЕНКО, О.В. КУПРЕЕВА, Д.А. САСИНОВИЧ, П.С. КАЦУБА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 16 декабря 2009*

Проведено исследование основных закономерностей роста анодных оксидов вентильных металлов. В качестве материалов для исследования выбраны наиболее распространенные металлы: алюминий, титан и алюминиево-титановый сплав (содержание Ti 27%). Формирование плотных анодных оксидов проводилось в 1% растворе лимонной кислоты в комбинированном режиме при начальной плотности тока  $J_f=10$  мА/см<sup>2</sup> и установившемся значении напряжения формовки от 10 до 100 В. Установлено, что толщина пленки и коэффициент формовки анодного оксида исследуемых материалов определяются напряжением формовки анодного процесса и данная зависимость имеет нелинейный характер. Отклонение от линейной зависимости можно объяснить влиянием естественного оксида для малых толщин пленок и уменьшением эффективности анодного процесса по току при увеличении толщины анодного оксида. На основании результатов проведенных исследований была предложена формула, позволяющая установить соответствие между значением напряжения формовки и параметрами получаемых анодных оксидных пленок в достаточно широком диапазоне значений с учетом нелинейного характера данной зависимости.

*Ключевые слова:* композитные пленки, анодное окисление, коэффициент формовки.

### Введение

Процессы электрохимического анодного окисления вентильных металлов широко используются в нанотехнологии, так как за счет выбора электрических режимов анодного процесса можно с достаточно высокой точностью (до 1 нм по толщине) и в достаточно широких пределах (от единиц нанометров до десятков и сотен микрометров по толщине пленки) управлять геометрическими параметрами анодных пленок [1]. Причем, в зависимости от выбора электролита, можно получать как плотные, так и пористые структуры [2]. В обоих случаях геометрические размеры формируемых анодных пленок определяются, в основном, напряжением формовки. Как установлено согласно некоторым источникам эта зависимость является линейной [3], согласно другим работам — нелинейной [4].

В связи с этим было проведено исследование основных закономерностей роста плотных оксидов алюминия, титана и алюминиево-титанового сплава, а также исследована зависимость коэффициента формовки анодной оксидной пленки от напряжения формовки.

### Эксперимент

В качестве исходных образцов использовались прокат алюминия, титана, а также пленка Al-Ti сплава (73% Al, 27% Ti) толщиной 0,5 мкм, сформированная магнетронным распылением на кремниевые пластины диаметром 100 мм *n*-типа проводимости. Эксперименты по формированию пленок плотного анодного оксида проводились во фторопластовой электрохимической ячейке с вольфрамовым катодом, представляющей собой емкость с отверстием в донной части. Формирование пленок плотных анодных оксидов на алюминии, титане и Al-Ti сплаве проводилось в 1%

водном растворе лимонной кислоты в комбинированном режиме: первая стадия — гальваностатический режим до достижения требуемого напряжения формовки, вторая стадия — потенциостатический режим. Окончание процесса анодного окисления определялось по спаду тока до 10% от первоначального значения. Начальная плотность тока составляла  $J_f=10 \text{ мА/см}^2$ , напряжение формовки задавалось значением из диапазона от 10 до 100 В с шагом 10 В. Параметры процесса анодирования задавались при помощи источника питания постоянного тока Б5-50. Толщины сформированных плотных оксидных покрытий определялись интерференционным методом. Процентное содержание атомов алюминия и титана в пленках исходных сплавов контролировалось при помощи Оже-спектрометра РНІ-660 Perkin Elmer.

### Результаты и их обсуждение

При формировании плотных анодных оксидных покрытий управление толщиной получаемой пленки возможно путем задания значения напряжения формовки в потенциостатическом режиме. Принято считать, что толщина пленки связана с напряжением формовки простой зависимостью [4]

$$d = kU_f, \quad (1)$$

где  $d$  — толщина пленки;  $U_f$  — напряжение формовки,  $k$  — коэффициент формовки пленки (нм/В). Коэффициент  $k$  определяется экспериментально и не является постоянным.

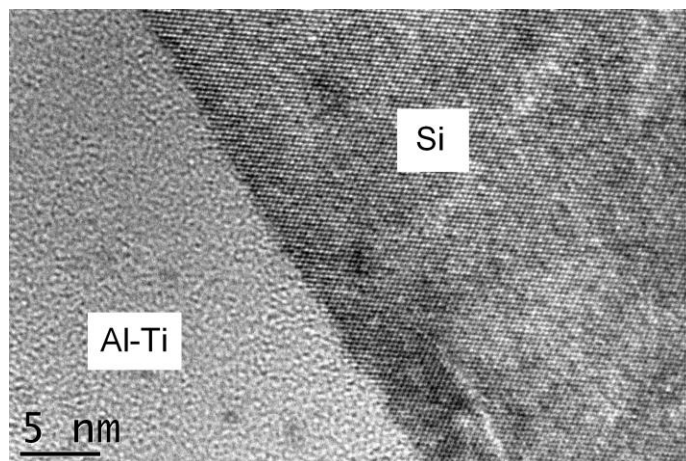


Рис. 1. ПЭМ фотография поперечного сечения пленки исследуемого композита на поверхности кремниевой пластины

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была получена микрофотография поперечного сечения пленки Al-Ti сплава (рис. 1). Данный композит имеет аморфную структуру, что может быть связано с низкой температурой подложки в процессе осаждения, а также двухкомпонентностью распыляемой мишени. На прокате алюминия, титана и пленке Al-Ti сплава (73% Al, 27%Ti) путем электрохимического анодирования были сформированы оксидные пленки при напряжениях формовки от 10 до 100 В. На рис. 2 приведены результаты измерения толщин полученных пленок. На рис. 3 приведены результаты расчета коэффициента формовки пленки  $k$  для исследованных случаев.

Как видно из рисунков, с ростом напряжения формовки толщины оксидных пленок нелинейно возрастают, а коэффициент формовки уменьшается для всех исследованных материалов. Максимальное значение коэффициента формовки имеет место при минимальном напряжении формовки, т. к. суммарная толщина оксида складывается из естественного и анодного оксидов, а при малых напряжениях формовки вклад естественного оксида будет максимальным. С ростом напряжения, а, следовательно, и толщины пленки, коэффициент формовки пленки уменьшается. Видно также, что при одинаковом приращении напряжения формовки наблюдалось различное приращение толщины оксидной пленки и, следовательно, коэффициента формовки.

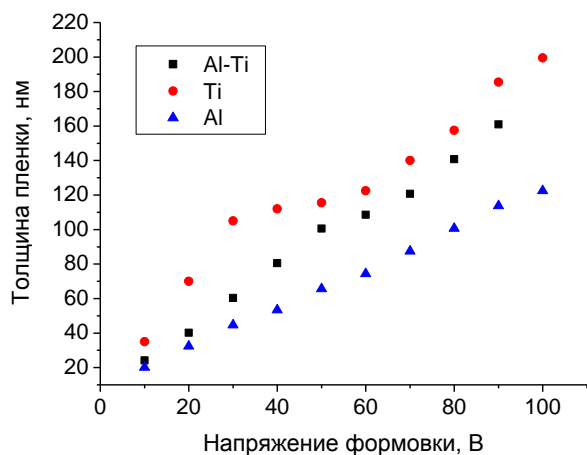


Рис. 2. Зависимость толщины пленок оксидов алюминия, титана и Al-Ti сплава (73% Al, 27% Ti) от напряжения формовки

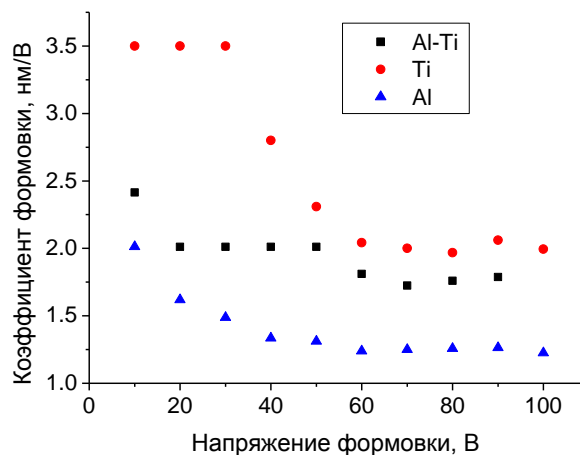


Рис. 3 Зависимость коэффициента формовки пленок оксидов алюминия, титана и Al-Ti сплава (73% Al, 27% Ti) от напряжения формовки

Была предложена формула, описывающая зависимость толщины пленки от напряжения формовки.

$$d = d_0 + k_{\phi} U \mathcal{E}, \quad (2)$$

где  $d_0$  — толщина естественного оксида;  $k_{\phi}$  — среднее значение коэффициента формовки (определяется экспериментально для напряжений формовки 50–100 В);  $U$  — напряжение формовки;  $\mathcal{E}$  — эффективность (выход по току).

Для оценки эффективности в зависимости от напряжения формовки можно воспользоваться следующей эмпирической формулой:

$$\mathcal{E} = 1 - U / U_m + U, \quad (3)$$

$U_m$  — в данном случае максимальное напряжение формовки (~300 В), при превышении которого наблюдаются локальные пробои, сопровождающиеся искрением (определяется эмпирически).

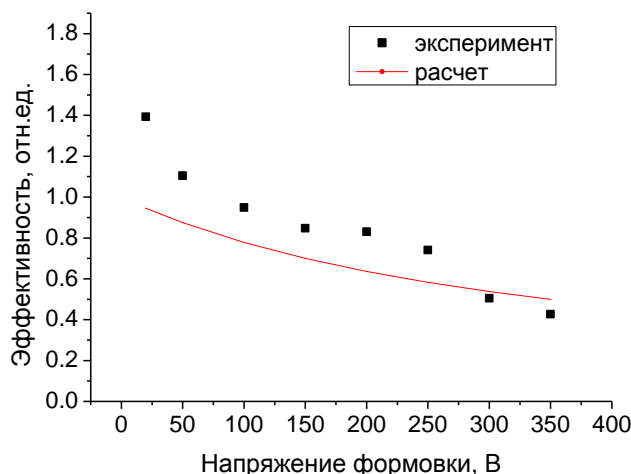


Рис. 4. Зависимость эффективности формовки от напряжения формовки

Как видно из рис. 4, выход по току уменьшается с ростом напряжения формовки. При малых напряжениях толщина образовавшегося оксида превышает значение, рассчитанное по закону Фарадея (эффективность более 100%), что можно объяснить наличием естественного оксида, а также большим количеством дефектов, эквивалентных дефектам по Френкелю в кристаллических структурах, таких как встроенные анионы и вакансии. Снижение эффективности при средних и высоких значениях напряжения формовки может быть объяснено наличием паразитных токов, связанных с "заживлением" дефектов, а также токов, связанных с выделением

газообразного кислорода. Результаты расчетов, полученные с помощью предлагаемых формул, достаточно точно соответствуют экспериментальным значениям (рис. 5).

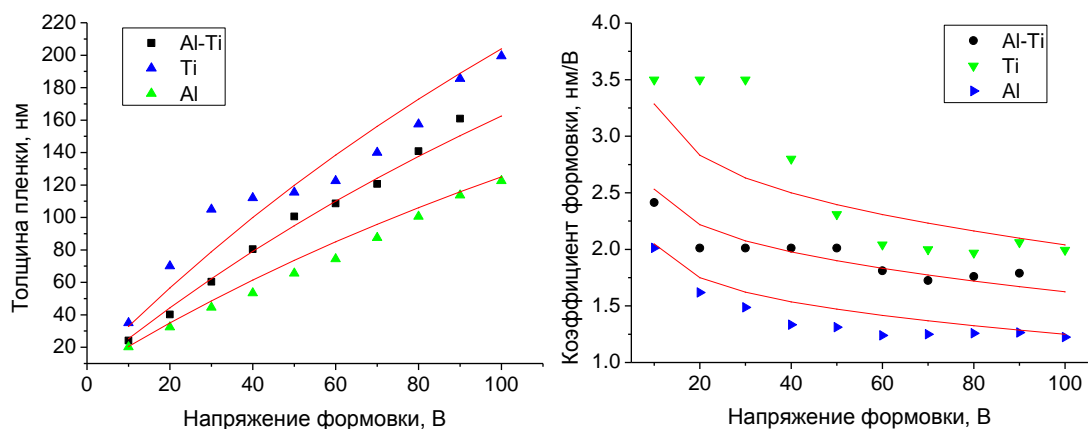


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных данных зависимостей толщины анодной пленки и коэффициента формовки от напряжения формовки

Как следует из (3), при увеличении напряжения формовки до значений, при которых наблюдаются локальные пробой в анодном оксиде, выход по току уменьшается до 50%. Данный эффект может быть объяснен увеличением электронной составляющей в общем анодном токе, не способствующей росту оксида. Для осуществления процесса окисления требуется движение ионов окислителя и металла через анодную пленку, что составляет ионный ток, как это схематически показано на рис. 6.

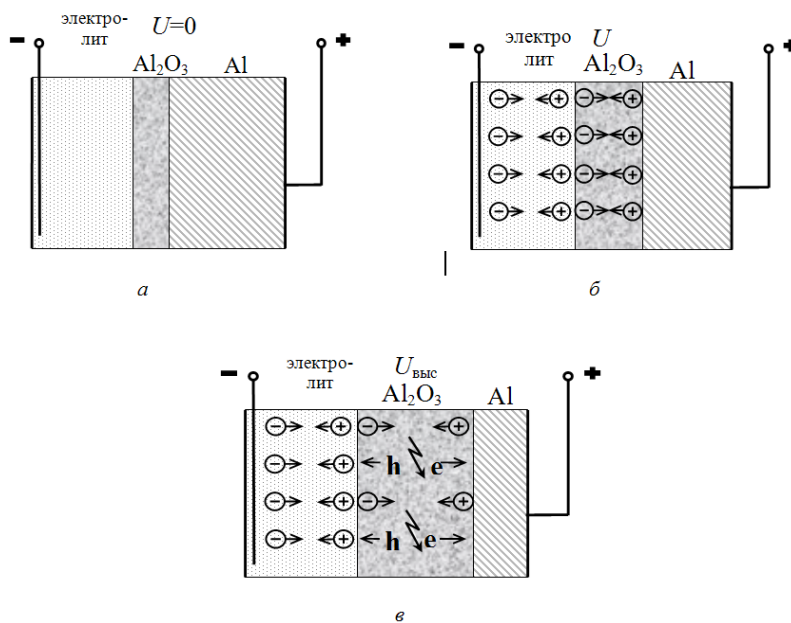


Рис. 6. Схематическое изображение роста оксида алюминия на поверхности алюминиевой пленки: *a* — естественный оксид при нулевом анодном напряжении; *б* — рост анодного оксида при малых напряжениях формовки; *в* — рост анодного оксида при высоких напряжениях формовки

На алюминиевом электроде при отсутствии электрического потенциала на аноде уже имеется естественный оксид (рис. 6,*a*). Электрическое смещение на аноде приводит к появлению ионного тока, приводящего к росту анодного оксида алюминия. В этом случае за счет наличия естественного оксида эффективность может превышать 100%. По мере дальнейшего роста оксида выход по току приближается к 100% (рис. 6,*б*). При росте анодного напряжения появляются локальные пробой анодного оксида, приводящие к генерации электронно-дырочных пар (рис. 6,*в*). Таким образом,

в анодном токе кроме ионной составляющей появляется электронная, что приводит к уменьшению выхода по току.

### **Заключение**

В результате эксперимента было установлено, что толщина и коэффициент формовки анодного оксида исследуемых материалов (алюминий, титан, алюминиево-титановый сплав) определяются напряжением формовки анодного процесса и данная зависимость имеет нелинейный характер. На основании результатов проведенных исследований была предложена формула, которая позволяет установить соответствие между напряжением анодирования и параметрами формируемых пленок в достаточно широком диапазоне значений с учетом нелинейного характера данной зависимости.

## **GROWTH PECULARITIES OF ANODIC OXIDES OF VALVE METALS AND THEIR ALLOYS**

A.A. LARCHENKO, O.V. KUPREEVA, D.A. SASINOVICH, P.S. KATSUBA

### **Abstract**

The growth mechanism of anodic oxides of valve metals and their alloys have been studied. Aluminium, titanium and Al-Ti alloy have been investigated in our study. The nonporous anodic oxide formation was carried out in the 1% citric acid solution at current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. The film thickness was measured at various forming voltages. The forming factor depends on the forming voltage and such dependence is found to be nonlinear. The deviation from the linear dependence can be explained by the influence of natural oxide on the valve metal surface and by reduction of anodic process efficiency for thick oxide films.

### **Литература**

1. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л., 1967.
2. Thompson G.E. // Thin Solid Films. 1997. Vol. 297. P. 192–201.
3. Лыньков Л.М., Мухуров Н.И. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии. Минск, 2002.
4. Chu S. et al. // Adv. Mater. 2005. Vol. 17. P. 2115–2119.